Beiträge

zur Kenntniss der Bestandtheile

von

Scilla maritima.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Franz Kurtz

aus Flammersfeld.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie unter Leitung von Herrn Hofrath Professor Dr. A. Hilger ausgeführt; es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für das rege Interesse und das mir bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank abzustatten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0066

Die fleischige Zwiebel von Scilla maritima, beziehungsweise Zwiebelschaalen, waren schon oft Gegenstand der Untersuchung, ohne dass absolut sicher stehende Thatsachen hinsichtlich der einzelnen, namentlich der wirksamen Bestandtheile erzielt worden wären.

Die ältere Literatur weist Arbeiten von Vogel[1]), Lebourdais[2]), Landerer[3]), Bley[4]), Wittstein[5]), Tilloy[6]), Mandet[7]) und Schroff[8]) auf, welche sich derart in Widersprüchen bewegen, dass eine genaue Wiedergabe derselben unwesentlich erscheinen muss.

Im Merk'schen Laboratorium[9]) wurden 1878 drei in chemischer Hinsicht nicht genau beschriebene Stoffe: Scillipikrin, Scillitoxin und Scillin, dieses angeblich krystallinisch, dargestellt, von denen die beiden ersteren nach C. Möller[10]) sich als Herzgifte erwiesen haben.

Die erste Arbeit, das bittere Princip der Meerzwiebel zu isoliren, hat E. von Jarmerstedt[11]) veröffentlicht.

---

1) Schweigger's Journal 6. 101.
2) Ann. Chim. Phys. (3) 24. 62.
3) Repert. Pharm. 47. 442.
4) Arch. Pharm. (2) 61. 141.
5) Repert. Pharm. (3) 4. 200.
6) Journ. Pharm. (2) 12. 635.
7) Compts. rend. 71.
8) Repert. Pharm. 14. 241.
9) Pharm. Zeitung 1879, 286 und 295; Jahresbericht 1879, 29.
10) Ueber Scillipikrin, Scillitoxin und Scillin, Göttinger Dissertation 1878; Jahresbericht 1879, 29.
11) Arch. experim. Path. 11. 22.

Er verfuhr auf folgende Weise:

Aus den rothen und getrockneten Schalen der Meerzwiebel wurde zunächst ein wässriger Auszug bereitet, indem sie mit einer reichlichen Menge Wasser übergossen und 1—2 Tage lang bei Wasserbadtemperatur digerirt wurden. Er erhielt alsdann nach dem Koliren und Auspressen eine dunkelbraunroth gefärbte, stark bitter schmeckende, sauer reagirende Flüssigkeit, welche auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt wurde. Hiernach wurde die Flüssigkeit so lange mit Bleiessig versetzt, als noch ein deutlich sichtbarer Niederschlag sich bildete, sodann filtrirt und noch mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate schaffte er das überschüssige Blei durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Filtriren fort, neutralisirte dann die Flüssigkeit mit Ammoniak, engte sie auf dem Wasserbade langsam ein und fällte nun durch wässrige Gerbsäurelösung bei schwach saurer oder neutraler Reaktion den wirksamen Körper. Den Niederschlag liess er gut absitzen, goss die darüber stehende Flüssigkeit vorsichtig ab und sammelte jenen auf einem Filter ohne auszuwaschen, um eine Wiederauflösung zu verhüten. Um nun den Körper aus seiner Tanninverbindung zu befreien, behandelte er die zwischen Fliesspapier gut ausgepresste und getrocknete Masse mit absolutem Alkohol, filtrirte das hierbei gelöste ab und vermengte das Filtrat mit Zinkoxyd und etwas Wasser zu einem Brei, den er auf dem Wasserbade zu Pulver eintrocknen liess. Dieses Pulver behandelte er wiederum mit absolutem Alkohol und erhielt auf diese Weise den gesuchten Körper in Alkohol gelöst. Nach dem Filtriren und Abdunsten des Alkohols hinterblieb eine mehr oder weniger roth gefärbte, intensiv bittere, zähe, klebrige Masse, welche unter Wasser erhärtete und pulverisirbar

wurde. Um den Farbstoff möglichst zu entfernen, vermischte er die gepulverte Substanz mit Thierkohle und wusch dieselbe mehrmals mit destillirtem Wasser aus. Der bei mässiger Wärme getrockneten Kohle entzog er nachher den wirksamen Körper durch absoluten Alkohol.

Auf diese Arbeit bezieht sich Schmiedeberg[12]), indem er Scillaïn in die pharmokologische Gruppe des Digitalins einreiht. Ausser dem Bitterstoff enthält die Meerzwiebel unter anderen Bestandtheilen einen von Schmiedeberg[13]) als Sinistrin bezeichneten Schleim, welcher erhalten wird, indem man das Pulver der Schalen mit Wasser anrührt und der Colatur so lange Bleiessig zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Aus der klar abgegossenen Flüssigkeit wird das Blei entfernt und das Sinistrin vermittelst Kalkmilch gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Kohlensäure zersetzt und das Sinistrin mit Alkohol abgeschieden. Nach seinen chemischen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung stimmt das Sinistrin mit dem Dextrin überein, dreht jedoch die Polarisationsebene nach links. Kocht man das Sinistrin eine halbe Stunde lang mit Wasser, das ein Procent Schwefelsäure enthält, so geht es grösstentheils in Laevulose über, welche von einem vermuthlich nicht drehenden Zucker begleitet ist.

A. Weyher von Reidemeister[14]) erwärmt zum Zwecke der Gewinnung des Sinistrins einen durch Baryt neutral zu haltenden Brei von Meerzwiebelpulver und Wasser und setzt nach einigen Stunden einen Ueberschuss von Bleiessig zu. Nachdem die über dem Niederschlage

---

12) Arch. exp. Path. u. Pharmak. 16. 1883.

13) Jahresbericht 1879. 139.

14) Beitrag zur Kenntniss des Levulins, Triticins und Sinistrins, Dissertation Dorpat 1880.

stehende Flüssigkeit sich in der Kälte geklärt hat, wird sie filtrirt, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, mit Aetzlauge neutralisirt und durch Thierkohle entfärbt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit muss die Temperatur unter 40° bleiben; den Syrup versetzt man mit Alkohol, welcher Sinistrin und Fruchtzucker niederschlägt. Aus dem Absatze, den man nach zwei Tagen mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnt, wird durch überschüssiges Barytwasser der grösste Theil des Zuckers abgeschieden; die davon abgegossene Lösung gibt auf Zusatz von Alkohol eine hauptsächlich aus Sinistrinbaryum bestehende Masse, welche mit absolutem Alkohol gewaschen, zerrieben und in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure getrocknet werden muss. Diese rohe Sinistrinverbindung ist wiederholt aus der Lösung in möglichst wenig Wasser durch Alkohol zu fällen und darf erst als rein gelten, wenn sie in alkalischem Kupfertartrat keine Reduktion mehr bewirkt.

Das im dreifachen Gewichte Wasser gelöste Sinistrinbaryum wird alsdann in der Wärme durch Kohlensäure vom Baryt befreit, das Filtrat auf dem Wasserbade stark concentrirt und mit Alkohol vermischt. Das hierdurch niedergeschlagene Sinistrin wird in gleicher Weise getrocknet wie seine eben erwähnte Baryumverbindung. Erst nach öfter wiederholter Fällung mit Alkohol gelingt es, die anorganischen Stoffe so weit zu beseitigen, dass das Sinistrin nur noch $1^1/_2$ Procent Asche liefert. An sich ausser Stande, das alkalische Kupfertartrat zu reduziren, erlangt das gelöste Sinistrin doch durch den Einfluss schnell auftretender Bakterien alsbald diese Fähigkeit.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure von 1,12 spec. Gewicht gibt es Oxalsäure, aber nach Weyher keine Schleimsäure, Weinsäure oder Zuckersäure. Durch Hefe kann das Sinistrin nur langsam in Gährung versetzt werden.

Riche und Remont[15]) haben unter dem Namen Scillin ebenfalls das Sinistrin beschrieben, dasselbe aber durch Auspressen frischer Meerzwiebeln gewonnen, welche nach ihrer Ansicht reicher an Scillin (Sinistrin) sind als die getrockneten Zwiebeln; sie erhielten davon beinahe dreissig Procent, bezogen auf die wasserfrei gedachten Zwiebelschalen, welche $^3/_4$ ihres Gewichtes Wasser abgaben. Riche und Remont neutralisirten den wässerigen Saft mit Kreide und brachten ihn im luftverdünnten Raume zur Sirupconsistenz. Durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol beseitigten sie den Schleim und fällten aus der davon klar abgegossenen Flüssigkeit durch das sechsfache Volumen Alkohol das Sinistrin. Nach wiederholter Auflösung in Wasser und erneuter Fällung mit Alkohol zeigte es sich frei von Zucker und anorganischen Stoffen und lieferte, mit Salpetersäure gekocht, keine Schleimsäure.

Auf Veranlassung und unter gütiger Anleitung von Herrn Hofrath Professor Dr. A. Hilger unternahm ich es, den Bitterstoff der Meerzwiebel einem näheren Studium zu unterwerfen, auch hierbei der vorhandenen Kohlenhydrate zu gedenken.

Zunächst unterzog ich die von Jarmerstedt'sche Darstellungsweise des Bitterstoffs einer eingehenden Prüfung, indem sowohl getrocknete als auch frische weisse Meerzwiebel aus Italien direkt durch Vermittlung von Caesar & Loretz in Halle a/S. bezogen, verwendet wurde. Das Resultat war eine relativ sehr geringe Ausbeute an Bitterstoff; besonders schwierig war es, die getrocknete Tanninverbindung des Bitterstoffs mit Alkohol auszuziehen, da sie zähe und nicht pulverisirbar. Auch dürfte die Berührung des Bitterstoffs mit so vielen Agentien

15) Journal de Ph. II (1880) 291; Jahresbericht 1880. 40.

nicht empfehlenswerth sein, da man darauf bedacht sein muss, der Flüssigkeit möglichst rasch den Bitterstoff zu entziehen.

Behufs Feststellung einer vereinfachten Weise zur Isolirung des Bitterstoffs wurden zunächst Versuche angestellt, um festzustellen, welches das beste und geeignetste Lösungsmittel für den Bitterstoff der Scilla maritima war.

Es wurden Auszüge mit destillirtem Wasser, heissem 90procentigem Alkohol und Aether gemacht und es zeigte sich, dass der Alkohol das beste Lösungsmittel für den Bitterstoff war und auch nur Spuren anorganischer Bestandtheile mit aufnahm. Ferner ergab sich, dass der heisse alkoholische Auszug der getrockneten Meerzwiebel beim Erkalten einen Körper abschied, welcher am Schluss der Arbeit eingehender behandelt werden wird.

Aus dem wässrigem Auszuge von Scilla maritima wurden bei diesen Arbeiten Oxal-, Aepfel- und Citronensäure nach bekanntem Verfahren hergestellt; flüchtige Säuren waren nicht vorhanden.

Der Bitterstoff der Zwiebelschalen, das Scillain.

Da sich bei meinen Vorversuchen heisser Alkohol als bestes Lösungsmittel des Bitterstoffes erwiesen hatte, wurde, um mit grösseren Mengen arbeiten zu können, ein bei dem Hause Gehe & Co. in Dresden aus 25 kg Bulbus Scillae bereitetes alkoholisches Extract in Arbeit genommen.

Das sich beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung ausscheidende Produkt wurde gleichfalls gesammelt.

Das alkoholische Extract wurde zunächst in destillirtem Wasser gelöst und diese Lösung zwei Tage lang mit geschlämmtem Bleioxyd auf dem Wasserbade digerirt. Von

dem Bleioxyd durch Filtration und mehrmaliges Auswaschen getrennt, wurde die Flüssigkeit durch gewaschenen Schwefelwasserstoff entbleit, letzterer durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt und nun der Bitterstoff durch Digestion mit Kohle auf letztere niedergeschlagen. Die Kohle wurde auf einem Filter gesammelt und so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit Fehling'sche Lösung beim Erhitzen nicht mehr reducirte.

Die Kohle wurde nun durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler von dem auf ihr niedergeschlagenen Bitterstoff befreit, abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Als Rückstand verblieb ein gelblich braunes Extract, welches noch mehrmals in absolutem Alkohol gelöst und mit Kohle entfärbt, schliesslich eine schwach gelbe, amorphe Masse darstellte, welche im luftverdünnten Raum unter Phosphorsäureanhydrid erhärtete und glasigen Bruch annahm, ohne Krystallisation zu zeigen. Ein Versuch, die färbenden Stoffe in wässriger Lösung durch Aluminiumhydroxyd zu entfernen, war erfolglos.

Der auf diese Weise hergestellte Bitterstoff ist in Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme leicht und klar löslich, in Aether dagegen schwer löslich. Er schmekt intensiv bitter, ist von neutraler Reaction und verhält sich gegen Alkaloidreagentien indifferent. Derselbe ist stickstofffrei, indem weder beim Glühen mit metallischem Natrium entstandenes Cyanmetall nachgewiesen werden konnte, noch Ammoniak-Entwicklung beim Erhitzen mit Natronkalk auftrat. Der Versuch, den Bitterstoff aus seinen Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten, war ohne Erfolg; auch bei freiwilligem Verdunstenlassen über Schwefelsäure konnte er als nur amorphe Masse erkannt werden.

Das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz wurde im luftverdünnten Raume unter Phosphorsäureanhydrid vorgenommen.

Elementaranalyse des Bitterstoffs.

Bei der mit dem Bitterstoff ausgeführten Elementaranalyse wurde gefunden:

Nr. 1.

Angewandte Substanz: 0,1495.

C : 53,74 %
H : 7,37 %
O : 38,89 % (aus der Differenz).

Nr. 2.

Angewandte Substanz: 0,1095.

C : 53,86 %
H : 7,24 %
O : 38,90 % (aus der Differenz).

Im Mittel aus beiden Analysen:

C : 53,80 %
H : 7,305 %
O : 38,895 % (aus der Differenz).

Versucht man aus der gefundenen procentischen Zu-Zusammensetzung des Körpers eine Formel festzustellen, so ergibt sich als das einfachste Verhältniss die Formel $C_6H_{10}O_3$.

Die Zersetzung des Bitterstoffs durch verdünnte Schwefelsäure und deren Produkte.

Die Spaltung des Bitterstoffs wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine concentrirte wässrige Lösung des Bitterstoffs wurde, nachdem dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure durch mässiges Erwärmen zersetzt worden war, im Kohlensäurestrom mit Anwendung von Wasserdampf der Destillation unterworfen. Es ging ein nur

wenig opalisirendes, angenehm riechendes Destillat über: dasselbe reagirte sauer, Furforol war in demselben mit essigsaurem Anilin nicht nachweisbar.

Das Destillat wurde nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natron zunächst mit Aether ausgeschüttelt und beide Flüssigkeiten mit Hülfe eines Scheidetrichters mechanisch getrennt. Die mit kohlensaurem Natron neutralisirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne eingedampft und folgende Versuche angestellt.

Beim Erhitzen der trocknen Substanz im Glasrohr trat geringe Schwärzung der Substanz ein. Zur Prüfung auf Ameisensäure wurde das Salz in wenig Wasser gelöst, ein Theil mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, ein Theil mit Quecksilberchloridlösung behandelt; es war keine Veränderung der Lösungen zu bemerken. Eine Prüfung auf Essigsäure fiel ebenfalls negativ aus, indem beim Erhitzen des Salzes mit arseniger Säure weder Kakodylgeruch zu bemerken war, noch beim Erwärmen des Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure Essigesterbildung eintrat. Versetzte man den Verdampfungsrückstand mit einigen Tropfen Wasser und concentrirter Schwefelsäure, so trat Buttersäuregeruch auf, desgleichen beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure der bekannte Buttersäureäthylester-Geruch. Zum weiteren Nachweis der Buttersäure wurde auf folgende Weise verfahren. Das Salz wurde mit Phosphorsäure in einem Fraktionskölbchen unter Vorlegen eines Kühlers der Destillation unterworfen, das Destillat mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem kohlensaurem Baryt digerirt, filtrirt und der zurückbleibende kohlensaure Baryt mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand im Luftbade bei 100° getrocknet und gewogen, hierauf mit einigen Tropfen

verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Ueberschuss an letzterer durch vorsichtiges Glühen entfernt: das Glühen wurde so lange fortgesetzt, bis die Masse vollständig weiss geworden war. Das Gewicht des Rückstandes vor dem Glühen mit verdünnter Schwefelsäure betrug 0,007; nach dem Glühen an $BaSO_4$: 0,0053. Der buttersaure Baryt verlangt nach der Formel berechnet: 0,0052.

Aus den Gesammtresultaten geht wohl mit Sicherheit hervor, dass hier Buttersäure vorgelegen hat.

Die wie oben angegeben bei der Arbeit mit dem Scheidetrichter erhaltene ätherische Schicht roch angenehm aromatisch und hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers und nachherigem, freiwilligen Verdunstenlassen desselben eine schwach gelblich gefärbte, an der Luft sich sehr bald verändernde Flüssigkeit. Dieselbe reagirte neutral, blieb mit Eisenchlorid unverändert und zeigte keine Aldehydreaction. Nach Behandlung mit entwässertem Kupfersulfat und Chlorcalcium wurde die Flüssigkeit der fraktionirten Destillation unterworfen; der constante Siedepunkt lag bei 83°. Geruch und Siedepunkt der Flüssigkeit dürften auf Isopropylalkohol schliessen lassen.

Die mit verdünnter Schwefelsäure behandete, wie oben erwähnt, der Destillation unterworfene, bitterstoffhaltige, rückständige Flüssigkeit hatte sich kaum verändert; sie zeigte eine etwas dunklere Farbe und hatte ihren früheren bitteren Geschmack vollständig verloren. Dieselbe wurde zunächst mit Aether ausgeschüttelt, letzterer mechanisch getrennt und im Wasserbade abdestillirt, der Rest durch freiwilliges Verdunsten entfernt; es hinterblieb kein Rückstand.

Die wässrige Schicht wurde nun zur Beseitigung der Schwefelsäure mit geschlämmtem kohlensauren Baryt

versetzt, der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat mit Thierkohle entfärbt. Die Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit wurde nun zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heissem Methylalkohol aufgenommen und mit Aether nach der Filtration gefällt, worauf sich weisse Flocken abschieden. Die wässrige Lösung des Körpers reducirte Fehling'sches Reagens und drehte die Polarisationsebene des Lichts nach rechts. Die mit essigsaurem Natron und salzsaurem Phenylhydracin hergestellte und wiederholte umkrystallisirte Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 205°. Der Reduktionswerth wurde nach Allihn festgestellt und gefunden, dass ein Gramm Substanz 0,634 Cu im Mittel aus zwei Bestimmungen entsprachen. Mit Hefe war der Körper gährungsfähig; als Oxydationsprodukt desselben mittelst Salpetersäure konnte nur Oxalsäure nachgewiesen werden.

Durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf den Bitterstoff wird demnach eine Spaltung desselben in Dextrose, Isopropylalkohol und Buttersäure veranlasst. Der Bitterstoff besitzt demnach den chemischen Charakter eines Glycosides.

Oxydation des Bitterstoffs mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Es wurden 2,5 Gramm Bitterstoff in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 Gramm Kaliumbichromat in 30 Gramm destillirtem Wasser vermischt. Diese Mischung wurde in eine tubulirte Retorte mit vorgelegtem, aufrecht stehenden Kühler gegeben. Unter allmählichem Eintropfen von 6 Gramm concentrirter Schwefelsäure färbte sich die Flüssigkeit schon in der Kälte grünlich, ein Beweis, dass eine Oxydation bereits vor sich gegangen war; später wurde die Einwirkung durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, wobei sich

schon ein deutlicher Geruch nach Buttersäure bemerkbar machte. Das Oxydationsprodukt wurde nun mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen, wobei ein saures, nach Butteräure riechendes Destillat überging; die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Das Destillat wurde nun mit kohlensaurem Natron neutralisirt und hierauf das durch Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhaltene Salz zunächst einer qualitativen Prüfung unterzogen, wobei ausser Buttersäure keine andere flüchtige Säure nachgewiesen werden konnte. Zum weiteren Nachweis der Buttersäure wurde das Natronsalz mit Phosphorsäure in einem Fraktionskolben mit vorgelegtem Kühler zersetzt, die übergangene Säure mit frisch gefälltem, kohlensauren Baryt digerirt und genau in derselben Weise verfahren, wie dies vorher, als die Buttersäure als Spaltungsprodukt des Bitterstoffs auftrat geschehen.

Das Gewicht des erhaltenen Rückstandes vor dem Glühen mit verdünnter Schwefelsäure betrug 0,13; nach dem Glühen betrug das Gewicht an $BaSO_4$ 0,0975. Der buttersaure Baryt verlangt nach der Formel berechnet 0,097.

Auch hier ist für die vorliegende Säure der Beweis gebracht, dass Buttersäure als Oxydationsprodukt des Bitterstoffs entstanden ist.

Die in der Retorte zurückgebliebene, grünlich gefärbte Flüssigkeit wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und letzterer nach der mechanischen Trennung zunächst im Wasserbade abdestillirt, der Rest durch freiwilliges Verdunsten entfernt, es hinterblieb kein Rückstand.

Die Kohlenhydrate der Meerzwiebel.

Der sich, wie eingangs der Arbeit erwähnt, beim Erkalten der heissen alkoholischen Auszüge der Meer-

zwiebel abscheidende Körper stellte eine dunkelbraune, zähe, klebrige Masse dar, in Wasser leicht, in Alkohol nur noch theilweise löslich. Dieselbe wurde zunächst mit 90procentigem Alkohol einige Tage in einem Kolben am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht, wodurch sich die Masse bedeutend heller färbte, jedoch nur theilweise in Lösung ging. Der Alkohol wurde durch Filtriren von dem unlöslichen Rückstand getrennt, zum grössten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und zur Trockne gebracht. Der süsslich schmeckende Rückstand löste sich in Methylalkohol und fiel auf Zusatz von Aether in weissen Flocken aus, welche wiederum in Methylalkohol gelöst und der langsamen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen wurden. Hiedurch konnte der Körper nur als eine gelblich weisse, amorphe Masse erhalten werden. Die wässrige Lösung des so erhaltenen Körpers reducirte Fehling'sche Lösung direkt, drehte die Polarisationsebene des Lichts nach rechts und war mit Hefe vergährbar. Auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydracin und essigsaurem Natron zur wässerigen Lösung schied sich ein gelber, krystallinischer Körper ab, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 205° zeigte.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure resultirte Oxalsäure.

Der Reduktionswerth wurde nach Allihn bestimmt und gefunden, dass ein Gramm Substanz 0,649 metallischem Kupfer im Mittel entsprachen.

Aus den erhaltenen Thatsachen geht hervor, dass der Körper der Glykosereihe angehört und höchst wahrscheinlich aus Dextrose besteht.

Der nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol zurückgebliebene Körper war in Wasser ziemlich leicht

löslich; diese Lösung zeigte mit Jodlösung keine Farbenveränderung; sie drehte die Polarisationsebene des Lichts nach links und reducirte Fehling'sche Lösung nicht. Lässt man auf den Körper in wässriger Lösung Diastase einwirken, so tritt Verzuckerung ein und Fehling'sches Reagens wird reducirt.

Um eine Elementaranalyse des Körpers ausführen zu können, wurde derselbe nach dem Trocknen im Luftbade auf's Feinste pulverisirt und hierauf in einer Trockenente bei 90° im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Verbrennung Nr. 1.

Angewandte Substanz: 0,237.

C: 44,34%
H: 6,11%
O: 49,55% (aus der Differenz).

Nr. 2.

Angewandte Substanz: 0,194.

C: 44,19%
H: 6,24%
O: 49,57% (aus der Differenz).

Im Mittel aus beiden Analysen:

C: 44,265%
H: 6,175%
O: 49,56% (aus der Differenz).

Stellt man aus der procentischen Zusammensetzung die Formel auf, so ergibt sich als das einfachste Verhältniss die Formel $C_6H_{10}O_5$.

Behandelt man den Körper längere Zeit, etwa zwei bis drei Tage mit Salzsäure von 1,09—1,10 spec. Gewicht und in bestimmten Mengenverhältnissen in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflussrohr auf dem Wasserbade, so tritt Huminbildung ein, ebenso war hierbei Laevulinsäure entstanden, von welcher zunächst das Zink- und das für

dieselbe charakteristische Silbersalz dargestellt wurden; letzteres wurde zur weiteren Bestätigung als lävulinsaures Silber im Porzellantiegel schwach geglüht und das rückständige Silber gewogen.

Angewandte Substanz: 0,124, Rückstand des metall. Silbers 0,059. Lävulinsaures Silber (0,124) verlangt nach der Formel berechnet 0,06 metall. Silber.

Oxydirt man den Körper mit Salpetersäure nach bekanntem Verfahren, so erhält man je nach der Concentration der Salpetersäure Zucker- resp. Oxalsäure.

Von ersterer wurde das saure Kaliumsalz dargestellt, dessen wässrige Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, Spiegelbildung ergab. Das Vorhandensein von Oxalsäure wurde durch Erzeugung ihres Kalksalzes und dessen Unlöslichkeit in Essigsäure nachgewiesen.

Um eventuell die Gegenwart eines Vertreters anderer, verwandter Gruppen in dem Molecül nachzuweisen, wurde in folgender Weise verfahren.

Die wässrige Lösung des Körpers wurde mit einer Auflösung von 0,5 Gramm Resorcin in 30 ccm Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht und 30 ccm destillirtem Wasser versetzt; es trat beim Erwärmen nur eine schwach gelbrothe Färbung ein, während beim Vorhandensein von Laevulose purpurrothe Färbung eintreten muss. Laevulose ist demnach ausgeschlossen, desgleichen Galactose und Xylose, was durch folgende Versuche bestätigt wird.

Um den Nachweis für erstere zu erbringen, wurde die Darstellung der Schleimsäure nach folgendem Verfahren versucht. Es wurden 5 Gramm Substanz mit 60 ccm Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht in einem Becherglase von 5,7 cm Durchmesser auf dem Wasserbade erwärmt und unter beständigem Umrühren mittelst eines Rührapparates, welcher durch eine Centrifuge getrieben wurde, auf $^1/_3$ verdampft. Nach einiger Zeit schieden

sich Krystalle aus, welche bei der Analyse als Oxalsäure erkannt wurden. Schleimsäure dürfte auch schon durch die leichte Löslichkeit der Krystalle ausgeschlossen gewesen sein.

Der Beweis der Abwesenheit von Xylose im Molekül wurde durch folgende Versuche bestätigt.

Löst man 0,5 Gramm Orcin in 30 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht, so tritt beim Erwärmen des in Wasser gelösten Körpers nur eine rothbraune Färbung ein, während Xylose eine tiefblaue, sehr charakteristische Färbung hervorrufen würde. Wird der Körper mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so erhält man sehr geringe, mit essigsaurem Anilin nachweisbare Spuren von Furfurol; eine Phenylhydracin-Verbindung herzustellen war nicht möglich.

Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, dass das aus heisser alkoholischer Lösung der Scilla maritima sich ausscheidende Produkt aus zwei Körpern besteht, von denen der eine der Gruppe $C_6H_{10}O_5$ angehört, der andere Dextrose ist.